

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
28 novembre 2002 (28.11.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 02/095387 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :

G01N 27/403, 27/44, 33/18

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **GOBET, Jean** [CH/CH]; Cudeau-du-Haut, 22, CH-2035 Corcelles (CH). **RYCHEN, Philippe** [CH/FR]; 4, rue de l'Eglise, F-68640 Muespach-le-Haut (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/CH02/00269

(22) Date de dépôt international : 16 mai 2002 (16.05.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

950/01 22 mai 2001 (22.05.2001) CH

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **CSEM CENTRE SUISSE D'ELECTRONIQUE ET DE MICROTECHNIQUE SA** [CH/CH]; Jaquet-Droz 1, CH-2007 Neuchâtel (CH).

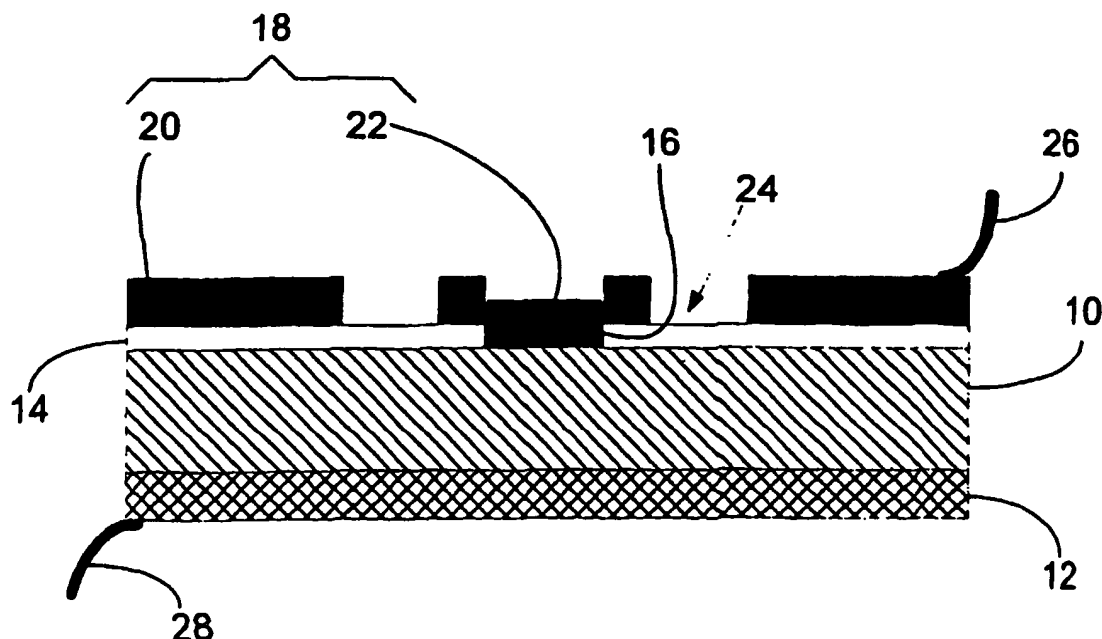
(74) Mandataire : **GRESSET-LAESSER**; Cabinet de Conseils en Propriété Industrielle, Puits-Godet 8A, CH-2000 Neuchâtel (CH).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: ELECTRODE SYSTEM FOR ELECTROCHEMICAL SENSOR

(54) Titre : SYSTEME D'ELECTRODES POUR CAPTEUR ELECTROCHIMIQUE



(57) Abstract: The system concerns an electrode system for an electrochemical sensor, comprising, arranged on a conductive substrate (10), a plurality of micro-discs (22) electrically connected to the substrate and a generating electrode (20) insulated from the substrate by an insulating layer (14) and including a plurality of orifices (24) concentric with said micro-discs. A conductive layer (12) and connections (26, 28) enable to connect the electrodes to power sources. The generating electrode enables to modify locally, at the micro-discs, the concentrations of species present in solution opposite said electrodes.

[Suite sur la page suivante]

WO 02/095387 A1



(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— avec revendications modifiées

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

**Publiée :**

— avec rapport de recherche internationale

---

(57) **Abrége :** L'invention se rapporte à un système d'électrodes pour capteur électrochimique. Le système d'électrodes comprend, disposées sur un substrat conducteur (10), une pluralité de micro-disques (22) électriquement connectés au substrat et une électrode génératrice (20) isolée du substrat par une couche isolante (14) et présentant une pluralité d'ouvertures (24) concentriques avec lesdits micro-disques. Une couche conductrice (12) et des connexions (26, 28) permettent la connexion des électrodes à des sources d'énergie. L'électrode génératrice permet de modifier localement, au niveau de micro-disques, les concentrations d'espèces présentes en solution en regard desdites électrodes.

## SYSTEME D'ELECTRODES POUR CAPTEUR ELECTROCHIMIQUE

La présente invention se rapporte aux capteurs électrochimiques destinés à mesurer la concentration d'une substance chimique dans un liquide. De tels dispositifs trouvent une application particulièrement intéressante, mais non exclusive, à la détection des niveaux de chlore dans l'eau potable ou l'eau des piscines.

Les capteurs électrochimiques de ce type comportent nécessairement une électrode de mesure, une électrode de référence et une contre-électrode. On connaît également un autre type de tels capteurs qui comportent, en outre, une électrode dite génératrice et sa contre-électrode. L'ajout de ces deux dernières électrodes, dont l'effet est de créer des modifications de concentration d'espèces présentes en solution, permet de contrôler localement l'environnement de l'électrode de mesure. Par exemple, le pH de la solution peut être modifié localement par l'application d'un courant à l'électrode génératrice. Un courant cathodique entraînera la production de ions OH<sup>-</sup> (le pH devenant alors plus basique) et, inversement, un courant anodique entraînera la production de ions H<sup>+</sup> (le pH devenant alors plus acide). Une contre-électrode associée à l'électrode génératrice, une contre-électrode associée à l'électrode de mesure (ou de travail) et une électrode de référence sont nécessaires à la réalisation d'un capteur complet. Ces dernières électrodes, dont les dimensions n'ont pas besoin d'être microscopiques, sont bien connues dans le domaine considéré et peuvent être montées séparément. Le document US 5 597 463 décrit, par exemple, un capteur de ce second type, destiné à effectuer un titrage et avec lequel la mesure effectuée est de type potentiostatique.

On comprendra aisément qu'il est particulièrement avantageux d'utiliser, comme électrode de mesure, des électrodes de très petites dimensions, non seulement parce que cela permet de réduire l'espace entre l'électrode de mesure et l'électrode génératrice, mais aussi parce que les effets de la turbulence du liquide dans la cellule s'en trouvent minimisés.

Le document GB 2 290 617 propose une structure à micro-électrodes dans laquelle l'électrode de mesure et l'électrode génératrice se présentent sous la forme de deux peignes dont les doigts sont interdigités. Pour l'un des peignes au moins, les doigts ont une largeur qui est inférieure à 25  $\mu\text{m}$  alors que leur longueur est 20 fois, ou plus, supérieure à la largeur. Typiquement, ces doigts ont une longueur de quelques millimètres et une largeur de 20  $\mu\text{m}$ , l'espace entre deux doigts adjacents des deux peignes pouvant être de 20  $\mu\text{m}$ .

La présente invention a pour but de fournir un système d'électrodes dans lequel l'électrode de mesure et l'électrode génératrice possèdent aussi des micro-structures mais dont, par rapport aux réalisations existantes, l'efficacité est améliorée et le coût de production réduit.

De façon plus précise, afin d'atteindre ce but, l'invention concerne un système d'électrodes pour une cellule électrochimique, du type comportant un substrat et, disposées sur lui et proches l'une de l'autre, une électrode de mesure et une électrode génératrice. Ce système est caractérisé en ce que:

- l'électrode de mesure est formée d'une pluralité de micro-disques électriquement conducteurs régulièrement répartis sur le substrat et réunis électriquement entre eux; et
- l'électrode génératrice est formée d'une plaque électriquement conductrice percée d'ouvertures circulaires de diamètre supérieur à celui des micro-disques et disposée de manière à ce que chaque ouverture soit concentrique à un micro-disque.

De manière avantageuse, les micro-disques ont un diamètre d'environ 5 à 20  $\mu\text{m}$  et sont espacés les uns des autres d'environ 100 à 400  $\mu\text{m}$ , alors que les ouvertures ont un diamètre supérieur d'environ 10 à 100  $\mu\text{m}$  au diamètre des micro-disques.

Selon un premier mode de réalisation préféré:

- le substrat est électriquement conducteur;
- une couche électriquement isolante est déposée sur le substrat et percée d'une pluralité d'ouvertures circulaires;

- les micro-disques formant l'électrode de mesure sont constitués par une couche conductrice déposée dans ces ouvertures au contact du substrat; et
- l'électrode génératrice est constituée par une couche conductrice déposée sur la couche isolante.

Dans cette première réalisation, le substrat est, avantageusement, en silicium rendu conducteur par dopage et une couche électriquement conductrice est déposée sous lui.

Selon un deuxième mode de réalisation préféré:

- l'électrode de mesure est constituée par une couche conductrice déposée sur le substrat;
- une couche électriquement isolante est déposée sur la couche conductrice et percée d'une pluralité d'ouvertures circulaires délimitant les micro-disques de l'électrode de mesure; et
- l'électrode génératrice est constituée par une couche conductrice déposée sur la couche isolante.

Dans cette deuxième réalisation, le substrat peut être indifféremment soit en verre ou en quartz, soit en silicium recouvert d'une couche isolante, soit en silicium rendu conducteur par dopage avec, alors, une couche électriquement conductrice déposée sous lui.

Un autre but de la présente invention est de fournir une méthode de détermination du pH d'une eau chlorée à l'aide du capteur ayant les caractéristiques précitées.

D'autres caractéristiques de l'invention ressortiront de la description qui va suivre, faite en regard du dessin annexé, sur lequel:

- la figure 1 est une vue en plan d'un système à micro-électrodes selon l'invention;
- la figure 2 est une vue partielle en coupe à grande échelle d'une première forme de réalisation du système de la figure 1;

- la figure 3 est un schéma montrant l'effet procuré par une telle structure d'électrodes;
- la figure 4 est une vue partielle en coupe à grande échelle d'une deuxième forme de réalisation du système de la figure 1 ; et
- 5       - la figure 5 montre la variation des espèces chlorées dans l'eau en fonction de la valeur de son pH.

On se référera, tout d'abord, aux figures 1 et 2, sur lesquelles on a montré en 10 un substrat électriquement conducteur qui se présente sous la forme d'une plaque carrée de, typiquement, 2 à 10 mm de côté et 0.5 mm d'épaisseur. Cette plaque est, avantageusement, réalisée en silicium rendu conducteur par dopage selon des techniques bien connues de l'homme de métier.

La face inférieure du substrat 10 est recouverte d'une couche conductrice 12 réalisée, par exemple, en titane ou en aluminium ou formée d'un empilement de trois sous-couches de titane, platine et or. L'épaisseur de cette couche, 15 déposée selon tout procédé de métallisation connu, est d'environ 0.2 à 0.3  $\mu\text{m}$ .

En variante, le substrat 10 peut être une simple plaque métallique. Dans ce cas, la couche conductrice 12 est supprimée.

La face supérieure du substrat 10 est recouverte d'une couche isolante 14 20 formée, par exemple, d'un empilement de deux sous-couches de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Si}_3\text{N}_4$  connu pour présenter une excellente stabilité en milieu aqueux. L'épaisseur de cette couche est d'environ 0.1 à 0.2  $\mu\text{m}$ .

La couche isolante 14 est percée, par exemple par gravage dans un plasma fluoré, d'un réseau régulier d'ouvertures traversantes circulaires 16 ayant, 25 typiquement, un diamètre d'environ 2 à 20  $\mu\text{m}$  et espacées les unes des autres d'environ 100 à 400  $\mu\text{m}$ . Dans l'exemple représenté à la figure 1, l'espacement est de 300  $\mu\text{m}$ .

La face supérieure de la couche isolante 14, ainsi que les ouvertures 16 pratiquées dans celle-ci, sont recouvertes d'une couche conductrice 18

portant la référence 20 lorsqu'elle est sur la couche 14 et la référence 22 lorsqu'elle forme un micro-disque reposant dans l'une des ouvertures circulaires 16. Cette couche 18 est formée, par exemple, d'un empilement d'une couche d'adhérence, d'une couche barrière de diffusion et d'une couche du matériau d'électrode souhaité. Cet empilement, par exemple de titane, de platine et d'or est déposé en une seule fois, selon tout procédé de métallisation connu, et a une épaisseur unique d'environ 0.2 à 0.3  $\mu\text{m}$ .

La couche 18 déposée sur la couche isolante 14 est percée, par gravage chimique, par gravage plasma ou selon le procédé dit de « lift-off », d'un réseau d'ouvertures annulaires 24 entourant chacune l'un des micro-disques 22 et ayant un diamètre extérieur d'environ 30 à 120  $\mu\text{m}$ . L'espace annulaire ainsi dégagé autour des micro-disques a une largeur typique de 5 à 50  $\mu\text{m}$ . On notera que le gravage de la couche 18 est fait de telle sorte que les micro-disques 22 aient un diamètre légèrement supérieur à celui des ouvertures 16 et cela, dans le but d'éviter tout contact de la solution à mesurer avec le substrat 10.

Ainsi est réalisée une microstructure pour capteur électrochimique, dans laquelle:

- la couche conductrice 20 constitue l'électrode génératrice qui peut être connectée directement à une source d'énergie par une liaison 26, et
- l'ensemble des micro-disques conducteurs 22 constituent l'électrode de mesure qui peut être connectée à la source d'énergie au travers du substrat 10 et de la couche 12, tous deux conducteurs, par une liaison 28 reliée à cette dernière.

Comme déjà mentionné, l'électrode génératrice 20 a pour effet de créer, à son voisinage, des ions  $\text{H}^+$  ou  $\text{OH}^-$  selon les polarisations appliquées. La figure 3 montre, de manière schématique, que cette électrode établit, dans le liquide 30 où la structure selon l'invention est plongée, une zone de diffusion 32 ayant, typiquement, une épaisseur de 50 à 500  $\mu\text{m}$  selon les conditions

hydrodynamiques, et dans laquelle les ions créés présentent un gradient de concentration. L'environnement de l'électrode de mesure 22 pourra ainsi être modifié (augmentation ou diminution du pH) de manière à être optimal pour l'analyse de l'espèce détectée. Ces ions réagissent alors avec les substances  
5 recherchées dans le liquide et les modifications résultantes de la concentration ionique sont détectées grâce à l'ensemble des micro-disques 22 formant l'électrode de mesure.

Les avantages de la structure qui vient d'être décrite par rapport à celle du document GB 2 290 617 (déjà mentionné) sont de deux types. Tout d'abord,  
10 les micro-disques, ayant deux dimensions (longueur et largeur) faibles par rapport à l'épaisseur de la couche de diffusion, sont des micro-électrodes au sens strict du terme. A l'inverse, les micro-lignes décrites dans le document précité ne possèdent qu'une seule dimension micrométrique; elles ne peuvent, donc, être considérées comme des micro-électrodes que vis-à-vis  
15 d'une seule direction du flux de la solution. La structure de l'invention présente, entre autres, les avantages suivants. En premier lieu, elle offre une meilleure indépendance vis-à-vis de la turbulence et de la direction du liquide dans la cellule de mesure et, en second lieu, elle présente une plus faible sensibilité à la conductivité du liquide et offre un meilleur rapport signal/bruit.  
20 Enfin, elle assure un espacement unique et parfaitement symétrique entre l'électrode de mesure et l'électrode génératrice. L'action de l'électrode génératrice est fortement améliorée du fait qu'elle a une surface plus importante que celle des micro-disques, qui constituent l'électrode de mesure, et qu'elle est située très près de ces derniers. De plus, la structure proposée  
25 est compatible avec les techniques de fabrication par lots et permet, selon l'une de ses variantes, la connexion électrique par la face arrière de l'électrode de mesure.

On se référera maintenant à la figure 4 qui représente une variante de réalisation de la structure précédemment décrite. Dans ce cas, le substrat  
30 conducteur 10 de la figure 2 est remplacé par un substrat isolant 34, par exemple, en verre ou en quartz.



La face supérieure du substrat 34 est recouverte d'une couche conductrice 36 qui, comme la couche 18, est réalisée, par exemple, en titane ou formée d'un empilement de trois sous-couches de titane, platine et or. Elle est déposée selon tout procédé de métallisation connu et a une épaisseur d'environ 0.2 à 0.3  $\mu\text{m}$ .

La face supérieure de la couche conductrice 36 est recouverte d'une couche isolante 38 qui, comme la couche 14, est formée, par exemple, d'une couche de nitrure de silicium non stoechiométrique ( $\text{SiN}_x$ ) qui peut être déposée à l'aide d'un procédé à basse température (PECVD). L'épaisseur de cette couche est typiquement d'environ 0.1 à 0.2  $\mu\text{m}$ . En vue d'obtenir une meilleure stabilité en milieu aqueux, un polymère organique photosensible, de type époxy ou polyimide, d'une épaisseur typique de 1 à 2  $\mu\text{m}$  peut également être utilisé en lieu et place du nitrure de silicium.

La couche isolante 38 est percée, par gravage chimique, d'un réseau régulier d'ouvertures traversantes circulaires 40 ayant, typiquement, comme les ouvertures 16, un diamètre d'environ 2 à 20  $\mu\text{m}$  et espacés d'environ 300  $\mu\text{m}$ .

La face supérieure de la couche isolante 38 est recouverte d'une couche conductrice 42 de même composition et de même épaisseur que la couche 36. Cette couche 42 est percée, par gravage chimique, d'un réseau d'ouvertures circulaires 44 entourant chacune l'une des ouvertures 40 de la couche 38. L'espace annulaire ainsi dégagé autour des ouvertures 40 est, typiquement, de 5 à 50  $\mu\text{m}$ .

Ainsi est réalisée, selon cette variante, une microstructure pour capteur électrochimique, dans laquelle:

- la couche conductrice 42 constitue l'électrode génératrice qui peut être connectée directement à une source d'énergie par une liaison non représentée, et
- la couche conductrice 36 constitue l'électrode de mesure, active seulement par ses portions 46 découvertes par les ouvertures 40,

qui peut être connectée directement à la source d'énergie par une liaison non représentée.

La variante de réalisation de la figure 4 peut, elle-même, donner lieu à une première variante dans laquelle le substrat 34 est formé d'une plaque de silicium non spécialement dopé recouverte d'une couche isolante et à une  
5 deuxième variante dans laquelle le substrat est formé, comme dans la figure 2, d'une plaque de silicium fortement dopé dont la face arrière est recouverte d'une couche conductrice permettant la connexion.

On se référera maintenant à la figure 5 pour décrire une application  
10 avantageuse d'un capteur pourvu d'une électrode génératrice selon la présente invention. Comme déjà mentionné, le chlore est largement utilisé pour la désinfection de l'eau des piscines ou des circuits de distribution en eau potable. Or, le chlore ajouté dans l'eau se trouve sous la forme d'acide hypochloreux ( $\text{HOCl}$ ) ou sous la forme d'hypochlorite ( $\text{OCl}^-$ ), leurs  
15 concentrations respectives dépendant de la valeur du pH, comme l'indiquent les courbes de la figure 5.

On peut voir, sur cette figure 5, que la variation de la concentration d'acide hypochloreux est maximale lorsque le pH varie entre 6,5 et 8,5, alors que cette même variation est très faible lorsque le pH est, soit inférieur à 6, soit  
20 supérieur à 9. Ainsi, dans le cadre d'une application du capteur précédemment décrit dans de l'eau potable ou de l'eau de piscine comprenant du chlore, il est possible de mesurer la valeur du pH de cette eau en procédant de la façon suivante.

L'électrode génératrice étant inactive, on mesure d'abord la concentration A  
25 d'acide hypochloreux. Ensuite, on active l'électrode génératrice de manière à modifier, localement au niveau des micro-disques, la solution en la rendant plus acide ( $\text{pH} < 5,5$ ) et on mesure la concentration B d'acide hypochloreux. Le pH de la solution est alors déterminé par la valeur du rapport  $A/B$ . Afin que cette détermination soit aussi exacte que possible, il conviendra, toutefois, de  
30 prendre les précautions suivantes. Le matériau constituant l'électrode de

mesure devra être très sensible à l'acide hypochloreux et très peu sensible à l'hypochlorite. Un matériau, tel le carbone, peut, à cet égard, être considéré comme satisfaisant. L'utilisation d'une membrane anionique, par exemple en un matériau commercialisé sous le nom de Nafion, qui ne laisse pas passer  
5 les anions (tels les anions  $\text{OCl}^-$ ) permet de garantir que seul l'acide hypochloreux sera pris en compte. Enfin, le pH d'une solution variant avec sa température, on s'assurera que celle-ci est la même que celle pour laquelle le capteur utilisé a été calibré.

## REVENDICATIONS

1. Système d'électrodes pour une cellule électrochimique, comportant un substrat (10, 34) et, disposées sur lui et proches l'une de l'autre, une électrode de mesure et une électrode génératrice, caractérisé en ce que:
  - 5       - l'électrode de mesure est formée d'une pluralité de micro-disques électriquement conducteurs (22, 46) régulièrement répartis sur le substrat et réunis électriquement entre eux; et
  - l'électrode génératrice est formée d'une plaque électriquement conductrice (20, 42) percée d'ouvertures circulaires (24, 44) de  
10       diamètre supérieur à celui des micro-disques et disposée de manière à ce que chaque ouverture soit concentrique à un micro-disque.
2. Système selon la revendication 1, caractérisé en ce que les micro-disques (22, 46) ont un diamètre d'environ 2 à 20  $\mu\text{m}$  et sont espacés les uns des  
15       autres d'environ 100 à 400  $\mu\text{m}$ , et en ce que les ouvertures (24, 44) ont un diamètre d'environ 30 à 120  $\mu\text{m}$ .
3. Système selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que:
  - le substrat (10) est électriquement conducteur,
  - il comporte une couche électriquement isolante (14) déposée sur le  
20       substrat et percée d'une pluralité d'ouvertures circulaires (16),
  - les micro-disques formant l'électrode de mesure sont constitués par une couche conductrice (22) déposée dans lesdites ouvertures au contact du substrat, et
  - l'électrode génératrice est constituée par une couche conductrice  
25       (20) déposée sur la couche isolante (14).
4. Système selon la revendication 3, caractérisé en ce que le substrat (10) est en silicium rendu conducteur par dopage.
5. Système selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il comporte une couche électriquement conductrice (12) déposée sous le substrat (10).
- 30 6. Système selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que:

- l'électrode de mesure est constituée par une couche conductrice (36) déposée sur le substrat (34),
  - il comporte une couche électriquement isolante (38) déposée sur la couche conductrice (36) et percée d'une pluralité d'ouvertures circulaires (40) délimitant les micro-disques (46) de l'électrode de mesure, et
  - l'électrode génératrice est constituée par une couche conductrice (42) déposée sur la couche isolante (38).
7. Système selon la revendication 6, caractérisé en ce que le substrat (34) est en verre ou en quartz.
8. Système selon la revendication 6, caractérisé en ce que le substrat (34) est formé d'une plaque de silicium recouverte d'une couche isolante.
9. Système selon la revendication 6, caractérisé en ce que le substrat (34) est en silicium rendu conducteur par dopage.
10. Système selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il comporte une couche électriquement conductrice déposée sous le substrat (34).
11. Méthode de détermination de la valeur de pH d'une eau chlorée à l'aide d'un capteur électrochimique pourvu d'un système d'électrodes selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce qu'elle consiste à :
- mesurer une première concentration A d'acide hypochloreux lorsque l'électrode génératrice est inactive ;
  - activer ladite électrode génératrice de façon à amener le pH de l'eau au niveau des micro-disques de l'électrode de mesure à un niveau d'acidité suffisant ;
  - mesurer une seconde concentration B d'acide hypochloreux en milieu acide ; et
  - déterminer la valeur de pH à partir du rapport de ladite première concentration à ladite seconde concentration.

## REVENDICATIONS MODIFIEES

[reçues par le Bureau international le 08 Octobre 2002(08.10.02)  
revendications 1-10 remplacées par les revendications 1-19 modifiées (2pages)]

1. Système d'électrodes pour une cellule électrochimique, caractérisé en ce qu'il comporte :
  - un substrat (10) électriquement conducteur,
  - 5       - une couche électriquement isolante (14) déposée sur le substrat et percée d'une pluralité d'ouvertures circulaires (16),
  - une couche électriquement conductrice (22) déposée dans lesdites ouvertures au contact du substrat et sur une portion de la couche isolante (10) qui les entoure, constituant une pluralité de micro-
  - 10       disques qui forment une électrode de mesure et,
  - une couche électriquement conductrice (20) déposée sur la couche isolante (14), percée d'ouvertures circulaires (24) de diamètre supérieur à celui des micro-disques et disposée de manière à ce que chaque ouverture soit concentrique à un micro-disque, ladite
  - 15       couche constituant une électrode génératrice.
2. Système selon la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat (10) est en silicium rendu conducteur par dopage.
3. Système selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il comporte une couche électriquement conductrice (12) déposée sous le substrat (10).
- 20   4. Système d'électrodes pour une cellule électrochimique, caractérisé en ce qu'il comporte :
  - un substrat (34) électriquement isolant,
  - une couche électriquement conductrice (36) déposée sur le substrat (34) et formant une électrode de mesure,
  - 25       - une couche électriquement isolante (38) déposée sur la couche conductrice (36) et percée d'une pluralité d'ouvertures circulaires (40) délimitant des micro-disques (46) sur l'électrode de mesure, et
  - une couche électriquement conductrice (42) déposée sur la couche isolante (38), percée d'ouvertures circulaires (44) de diamètre
  - 30       supérieur à celui des micro-disques et disposée de manière à ce

que chaque ouverture soit concentrique à un micro-disque, ladite couche constituant une électrode génératrice.

5. Système selon la revendication 4, caractérisé en ce que le substrat (34) est en verre ou en quartz.
- 5 6. Système selon la revendication 4, caractérisé en ce que le substrat (34) est formé d'une plaque de silicium recouverte d'une couche isolante.
7. Système selon la revendication 4, caractérisé en ce que le substrat (34) est en silicium rendu conducteur par dopage.
8. Système selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il comporte une  
10 couche électriquement conductrice déposée sous le substrat (34).
9. Système selon l'une des revendications 1 et 4, caractérisé en ce que les micro-disques (22, 46) ont un diamètre d'environ 2 à 20  $\mu\text{m}$  et sont espacés les uns des autres d'environ 100 à 400  $\mu\text{m}$ , et en ce que les ouvertures (24, 44) ont un diamètre d'environ 30 à 120  $\mu\text{m}$ .
- 15 10. Méthode de détermination de la valeur de pH d'une eau chlorée à l'aide d'un capteur électrochimique pourvu d'un système d'électrodes selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce qu'elle consiste à :
  - mesurer une première concentration A d'acide hypochloreux lorsque l'électrode génératrice est inactive ;
  - 20 - activer ladite électrode génératrice de façon à amener le pH de l'eau au niveau des micro-disques de l'électrode de mesure à un niveau d'acidité suffisant ;
  - mesurer une seconde concentration B d'acide hypochloreux en milieu acide ; et
  - 25 - déterminer la valeur de pH à partir du rapport de ladite première concentration à ladite seconde concentration.

1/3

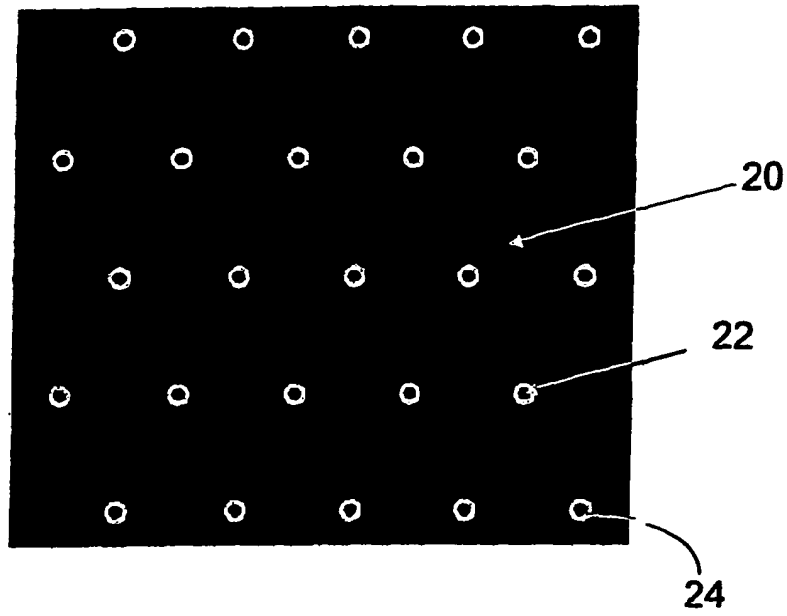


Fig. 1

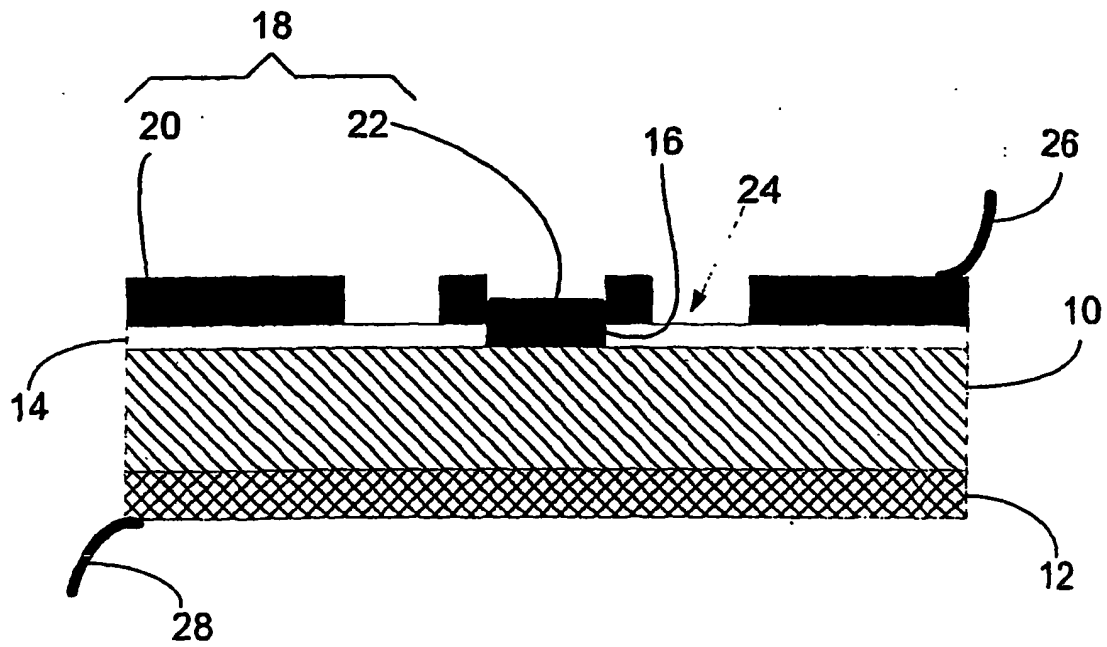
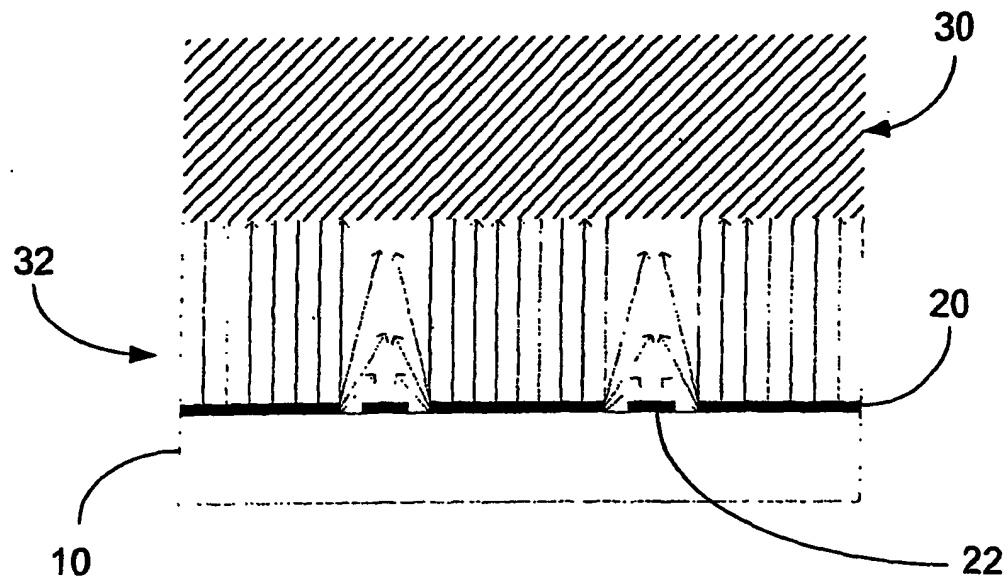


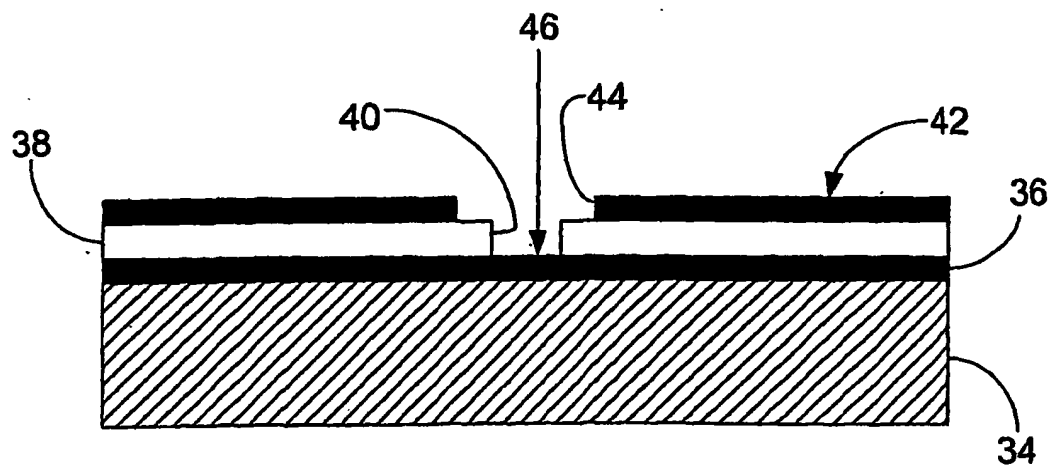
Fig. 2



2/3



**Fig. 3**



**Fig. 4**

3/3

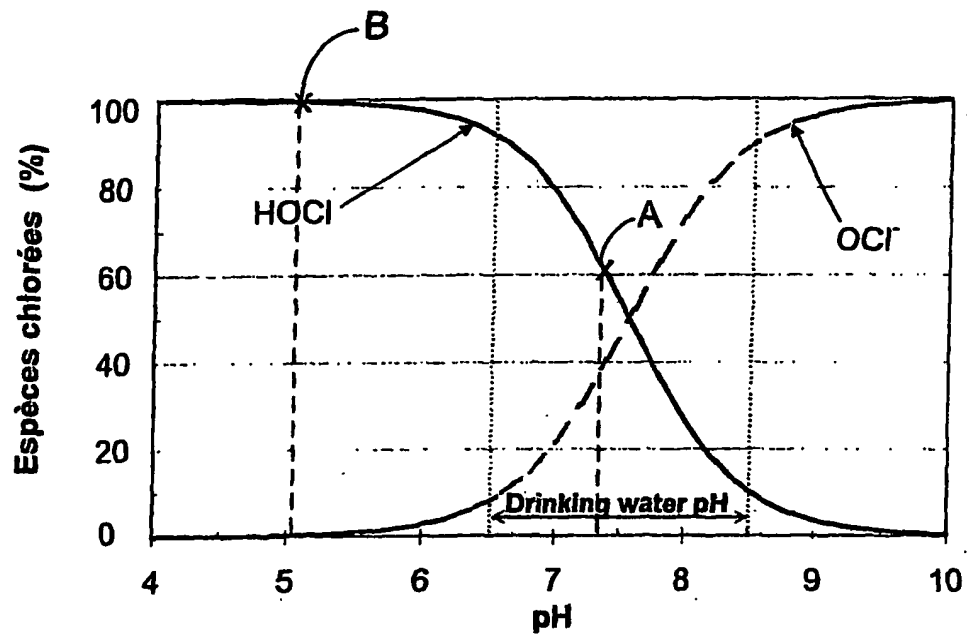


Fig. 5

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 G01N27/403 G01N27/44 G01N33/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X          | ROSS B: "ULTRAMICROELECTRODE ARRAYS AS TRANSDUCERS FOR NEW AMPEROMETRIC OXYGEN SENSORS"<br>SENSORS AND ACTUATORS B, ELSEVIER SEQUOIA S.A., LAUSANNE, CH,<br>vol. B07, no. 1 / 3,<br>1 March 1992 (1992-03-01), pages 758-762, XP000287020<br>ISSN: 0925-4005<br>page 758, right-hand column, paragraph 1<br>-page 759, left-hand column, paragraph 2;<br>figures 2,4 | 1-10                  |
| X          | DE 41 31 731 A (RAYMOND GLOCKER GMBH INST FUER) 19 May 1993 (1993-05-19)<br>column 1, line 3-5<br>column 1, line 29,30<br>column 1, line 50-68; figures 1,2<br>-/-   | 1-10                  |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 August 2002

Date of mailing of the international search report

12/08/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Meyer, F

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A          | WO 97 38301 A (EL KHAKANI MY ALI ;INST NAT<br>RECH SCIENT IN (CA); CHAKER MOHAMED (C)<br>16 October 1997 (1997-10-16)<br>page 5, line 3 -page 9, line 28; figures<br>3,4,5D<br>--- | 1-10                  |
| A          | US 5 512 489 A (SEDDON BRIAN J ET AL)<br>30 April 1996 (1996-04-30)<br>column 1, line 45-64<br>column 5, line 13-32; figures 1,2<br>---  | 1-10                  |
| A          | US 6 020 110 A (ARNOLD PETER THOMAS ET<br>AL) 1 February 2000 (2000-02-01)<br>column 1, line 46 -column 2, line 27<br>column 4, line 9-24; figures 1,2<br>---                      | 1-10                  |
| A          | FR 2 675 260 A (AIX MARSEILLE UNIVERS<br>DROIT EC) 16 October 1992 (1992-10-16)<br>page 10, line 23 -page 12, line 23;<br>figures 1,7<br>---                                       | 11                    |
| A          | GB 2 290 617 A (SIEMENS PLESSEY CONTROLS<br>LTD) 3 January 1996 (1996-01-03)<br>cited in the application<br>the whole document<br>---  | 1,11                  |
| A          | US 5 597 463 A (BIRCH BRIAN J ET AL)<br>28 January 1997 (1997-01-28)<br>cited in the application<br>the whole document<br>-----  | 1,11                  |

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) |              | Publication<br>date |
|---|---|---------------------|----------------------------|--------------|---------------------|
| DE 4131731                                | A | 19-05-1993          | DE                         | 4131731 A1   | 19-05-1993          |
| WO 9738301                                | A | 16-10-1997          | CA                         | 2173932 A1   | 12-10-1997          |
|   |   |                     | AU                         | 2283797 A    | 29-10-1997          |
|   |   |                     | WO                         | 9738301 A1   | 16-10-1997          |
|   |   |                     | JP                         | 2000517413 T | 26-12-2000          |
| US 5512489                                | A | 30-04-1996          | AT                         | 126888 T     | 15-09-1995          |
|   |   |                     | AU                         | 6880091 A    | 26-06-1991          |
|   |   |                     | DE                         | 69021888 D1  | 28-09-1995          |
|   |   |                     | DE                         | 69021888 T2  | 11-04-1996          |
|   |   |                     | DK                         | 504196 T3    | 22-01-1996          |
|   |   |                     | EP                         | 0504196 A1   | 23-09-1992          |
|   |   |                     | EP                         | 0653629 A2   | 17-05-1995          |
|   |   |                     | ES                         | 2077213 T3   | 16-11-1995          |
|   |   |                     | WO                         | 9108474 A1   | 13-06-1991          |
|   |   |                     | US                         | 5635054 A    | 03-06-1997          |
|   |   |                     | US                         | 5739039 A    | 14-04-1998          |
| US 6020110                                | A | 01-02-2000          | CA                         | 2193350 A1   | 04-01-1996          |
|   |   |                     | EP                         | 0766820 A1   | 09-04-1997          |
|   |   |                     | WO                         | 9600385 A1   | 04-01-1996          |
|   |   |                     | JP                         | 10502731 T   | 10-03-1998          |
| FR 2675260                                | A | 16-10-1992          | FR                         | 2675260 A1   | 16-10-1992          |
| GB 2290617                                | A | 03-01-1996          | NONE                       |              |                     |
| US 5597463                                | A | 28-01-1997          | AU                         | 2743595 A    | 25-01-1996          |
|   |   |                     | WO                         | 9601422 A1   | 18-01-1996          |
|   |   |                     | TR                         | 960028 A2    | 21-06-1996          |

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 G01N27/403 G01N27/44 G01N33/18

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 G01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents  | no. des revendications visées |
|-------------|---|-------------------------------|
| X           | ROSS B: "ULTRAMICROELECTRODE ARRAYS AS TRANSDUCERS FOR NEW AMPEROMETRIC OXYGEN SENSORS"<br>SENSORS AND ACTUATORS B, ELSEVIER SEQUOIA S.A., LAUSANNE, CH,<br>vol. B07, no. 1 / 3,<br>1 mars 1992 (1992-03-01), pages 758-762,<br>XP000287020<br>ISSN: 0925-4005<br>page 758, colonne de droite, alinéa 1<br>-page 759, colonne de gauche, alinéa 2;<br>figures 2,4 | 1-10                          |
| X           | DE 41 31 731 A (RAYMOND GLOCKER GMBH INST FUER) 19 mai 1993 (1993-05-19)<br>colonne 1, ligne 3-5<br>colonne 1, ligne 29,30<br>colonne 1, ligne 50-68; figures 1,2<br>---<br>-/-   | 1-10                          |

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

## \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

2 août 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12/08/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Meyer, F

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents  | no. des revendications visées |
|-----------|---|-------------------------------|
| A         | WO 97 38301 A (EL KHAKANI MY ALI ; INST NAT RECH SCIENT IN (CA); CHAKER MOHAMED (C)<br>16 octobre 1997 (1997-10-16)<br>page 5, ligne 3 -page 9, ligne 28; figures 3,4,5D<br>----- | 1-10                          |
| A         | US 5 512 489 A (SEDDON BRIAN J ET AL)<br>30 avril 1996 (1996-04-30)<br>colonne 1, ligne 45-64<br>colonne 5, ligne 13-32; figures 1,2<br>-----                                     | 1-10                          |
| A         | US 6 020 110 A (ARNOLD PETER THOMAS ET AL) 1 février 2000 (2000-02-01)<br>colonne 1, ligne 46 -colonne 2, ligne 27<br>colonne 4, ligne 9-24; figures 1,2<br>-----                 | 1-10                          |
| A         | FR 2 675 260 A (AIX MARSEILLE UNIVERS DROIT EC) 16 octobre 1992 (1992-10-16)<br>page 10, ligne 23 -page 12, ligne 23;<br>figures 1,7<br>-----                                     | 11                            |
| A         | GB 2 290 617 A (SIEMENS PLESSEY CONTROLS LTD) 3 janvier 1996 (1996-01-03)<br>cité dans la demande<br>le document en entier<br>-----   | 1,11                          |
| A         | US 5 597 463 A (BIRCH BRIAN J ET AL)<br>28 janvier 1997 (1997-01-28)<br>cité dans la demande<br>le document en entier<br>-----  | 1,11                          |

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche |   | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|---|---|------------------------|---|------------------------|
| DE 4131731                                      | A | 19-05-1993             | DE 4131731 A1                           | 19-05-1993             |
| WO 9738301                                      | A | 16-10-1997             | CA 2173932 A1                           | 12-10-1997             |
|   |   |                        | AU 2283797 A                            | 29-10-1997             |
|   |   |                        | WO 9738301 A1                           | 16-10-1997             |
|   |   |                        | JP 2000517413 T                         | 26-12-2000             |
| US 5512489                                      | A | 30-04-1996             | AT 126888 T                             | 15-09-1995             |
|   |   |                        | AU 6880091 A                            | 26-06-1991             |
|   |   |                        | DE 69021888 D1                          | 28-09-1995             |
|   |   |                        | DE 69021888 T2                          | 11-04-1996             |
|   |   |                        | DK 504196 T3                            | 22-01-1996             |
|   |   |                        | EP 0504196 A1                           | 23-09-1992             |
|   |   |                        | EP 0653629 A2                           | 17-05-1995             |
|   |   |                        | ES 2077213 T3                           | 16-11-1995             |
|   |   |                        | WO 9108474 A1                           | 13-06-1991             |
|   |   |                        | US 5635054 A                            | 03-06-1997             |
|   |   |                        | US 5739039 A                            | 14-04-1998             |
| US 6020110                                      | A | 01-02-2000             | CA 2193350 A1                           | 04-01-1996             |
|   |   |                        | EP 0766820 A1                           | 09-04-1997             |
|   |   |                        | WO 9600385 A1                           | 04-01-1996             |
|   |   |                        | JP 10502731 T                           | 10-03-1998             |
| FR 2675260                                      | A | 16-10-1992             | FR 2675260 A1                           | 16-10-1992             |
| GB 2290617                                      | A | 03-01-1996             | AUCUN                                   |                        |
| US 5597463                                      | A | 28-01-1997             | AU 2743595 A                            | 25-01-1996             |
|   |   |                        | WO 9601422 A1                           | 18-01-1996             |
|   |   |                        | TR 960028 A2                            | 21-06-1996             |